

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 241 463**

(21) Número de solicitud: 200302468

(51) Int. Cl.:

C01B 39/48 (2006.01)

C01B 39/04 (2006.01)

C01B 37/02 (2006.01)

B01J 29/70 (2006.01)

B01J 29/04 (2006.01)

(12)

PATENTE DE INVENCION

B1

(22) Fecha de presentación: **14.10.2003**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **16.10.2005**

Fecha de la concesión: **09.10.2006**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.11.2006**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.11.2006

(73) Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia**
CTT-Edificio I1 y I2
Camino de Vera, s/n
46022 Valencia, ES
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

(72) Inventor/es: **Corma Canós, Avelino;**
Rey García, Fernando;
Fornés Seguí, Vicente y
Castañeda Sánchez, Rafael

(74) Agente: **No consta**

(54) Título: **Procedimiento de síntesis de la zeolita ITQ-13 en medio básico y en ausencia de iones fluoruro.**

(57) Resumen:

Procedimiento de síntesis de la zeolita ITQ-13 en medio básico y en ausencia de iones fluoruro.

La presente invención, se refiere a un procedimiento para sintetizar un material cristalino microporoso denominado ITQ-13, que tiene un sistema tridimensional de canales, que comprende dos conjuntos de canales, cada uno de ellos definido por anillos de 10 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, que intersectan entre sí, y un tercer conjunto de canales, definidos por anillos de 9 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, y que intersectan con los dos conjuntos de canales anteriores, dicho procedimiento caracterizado porque comprende:

- a) preparar una mezcla de síntesis sin que esté presente en el medio de síntesis ninguna fuente de iones fluoruro.
- b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino;
- c) recuperar el material cristalino y
- d) eliminar la materia orgánica ocluida en el interior del material cristalino.

ES 2 241 463 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de síntesis de la zeolita ITQ-13 en medio básico y en ausencia de iones fluoruro.

5 **Campo de la técnica**

Esta invención se refiere a la obtención en medio básico y en ausencia de iones fluoruro del material cristalino microporoso ITQ-13.

10 **Antecedentes**

Las zeolitas son materiales cristalinos porosos que poseen importantes aplicaciones como catalizadores, adsorbentes e intercambiadores iónicos. Estos materiales zeolíticos tienen estructuras bien definidas que forman canales y cavidades en su interior, de tamaño y forma uniforme, que permiten la adsorción de determinadas moléculas mientras que impiden el paso al interior del cristal de otras moléculas de tamaño demasiado grandes para difundir a través de los poros. Esta característica confiere a estos materiales propiedades de tamiz molecular. Estos tamices moleculares pueden incluir silicio generalmente en la red, pero además de Si, pueden incorporar otros elementos del grupo IIIA del sistema periódico, todos ellos tetraédricamente coordinados. La carga negativa generada por los elementos del grupo IIIA tetraédricamente coordinados en posiciones de red está compensada por la presencia en el cristal de cationes, como por ejemplo alcalinos o alcalinotérreos. Estos cationes pueden ser intercambiados total o parcialmente por otro tipo de cationes mediante técnicas de intercambio iónico, pudiendo variar así las propiedades de una zeolita dada seleccionando los cationes deseados.

Muchas zeolitas han sido sintetizadas en presencia de una molécula orgánica que actúa como agente director de estructura. Las moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de estructura (ADE) contienen generalmente nitrógeno en su composición, y pueden dar lugar a cationes orgánicos estables en el medio de reacción.

Es conocido que para la obtención de la zeolita ITQ-13 la sílice se moviliza utilizando, iones fluoruro (T.Boix, M.Puche, M.A.Camblor, A.Corma, US-6,471,941 B1 (2000) y A.Corma, M.Puche, F.Rey, G.Sankar, S.J.Teet, Angew.Chem., Inter. Ed., 42, 1156-1159 (2003) y la síntesis se realiza a bajo pH.

Sin embargo, la utilización de iones fluoruro en la síntesis es un método, en general, menos deseado desde un punto de vista industrial, que la utilización de OH^- , dado que la presencia de iones fluoruro requiere el uso de materiales especiales en los equipos de síntesis, así como un tratamiento específico de las aguas y gases residuales para minimizar el riesgo de contaminación ambiental.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para sintetizar un material cristalino microporoso denominado ITQ-13, que tiene un sistema tridimensional de canales, que comprende dos conjuntos de canales, cada uno de ellos definido por anillos de 10 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, que intersectan entre sí, y un tercer conjunto de canales, definidos por anillos de 9 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, y que intersectan con los dos conjuntos de canales anteriores, dicho procedimiento caracterizado porque comprende:

a) preparar una mezcla que comprende al menos agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, y un agente director de estructura (R), sin que esté presente en el medio de síntesis ninguna fuente de iones fluoruro, b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino;

c) recuperar el material cristalino y

d) eliminar la materia orgánica ocluida en el interior del material cristalino mediante una etapa seleccionada entre:

- extracción,
- tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C, y
- mezcla de ambas etapas de extracción y tratamiento térmico.

Según una realización preferida del procedimiento éste comprende las etapas siguientes:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura (R), sin que este presente en el medio de síntesis ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino;

ES 2 241 463 B1

c) recuperar el material cristalino y

d) eliminar la materia orgánica ocluida en el interior del material cristalino mediante una etapa seleccionada entre:

- 5 - extracción,
- tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C, y
- 10 - mezcla de ambas etapas de extracción y tratamiento térmico.

Según una segunda realización preferida del procedimiento éste comprende las etapas siguientes:

15 a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de al menos un elemento tetravalente Z distinto de Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura (R), teniendo la mezcla de síntesis una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, en los siguientes intervalos:

	$(YO_2+ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 5
20	$H_2O / (YO_2+ZO_2)$	1-50
	$R / (YO_2 + ZO_2)$	0.05-3.0
	$OH / (YO_2+ZO_2)$	0.1-6.0
	YO_2 / ZO_2	mayor de 1

25 sin que esté presente en el medio de síntesis ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino, obteniéndose un material cristalino;

30 c) recuperar el material cristalino y

d) eliminar la materia orgánica ocluida en el interior del material cristalino mediante una etapa seleccionada entre:

- 35 - extracción,
- tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C, y
- mezcla de ambas etapas de extracción y tratamiento térmico.

40 Según el procedimiento definido anteriormente la fuente de elemento tetravalente Y es preferentemente un óxido, hidróxido, oxihidróxido, alcóxido hidrolizable, una sal del elemento Y, o una mezcla de ellos.

45 Además, la fuente de elemento tetravalente Z es preferentemente un óxido, hidróxido, oxihidróxido, alcóxido hidrolizable, una sal del elemento Z, o una mezcla de ellos. En el caso de que Z sea Ge una fuente de Ge preferida es GeO_2 .

La fuente de elemento trivalente X está preferentemente seleccionada entre un óxido, hidróxido, oxihidróxido, alcóxido hidrolizable, una sal del elemento X y una mezcla de ellos.

50 Preferentemente, el agente director de estructura es una sal del catión hexameten-bis(trimetilamonio), y de manera más preferida aún es el hidróxido catión hexameten-bis(trimetilamonio).

55 Según el procedimiento de la presente invención, preferentemente la mezcla de síntesis tiene una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, en los siguientes intervalos:

	$(YO_2+ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 200
	$H_2O / (YO_2+ZO_2)$	2-30
	$R / (YO_2+ZO_2)$	0.05-1.0
60	$OH / (YO_2+ZO_2)$	0.1-2.0
	YO_2 / ZO_2	8-25

65 En una realización preferida del procedimiento, X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo formado por Al, B, In, Ga, Cr y Fe; Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V y Z es Ge.

ES 2 241 463 B1

La cristalización del material se lleva a cabo en autoclaves con agitación, en autoclaves a temperaturas comprendidas entre 80 y 200°C, y a tiempos suficientes para conseguir la cristalización, por ejemplo entre 12 horas y 30 días.

Al finalizar la etapa de cristalización, se separan los cristales del material de las aguas madres, y se recuperan. Debe tenerse en cuenta que los componentes de la mezcla de síntesis pueden provenir de distintas fuentes, y dependiendo de éstos pueden variar tiempos y condiciones de cristalización. Con el fin de facilitar la síntesis se pueden añadir, a la mezcla de síntesis cristales del mismo material, o de este material calcinado como semillas en cantidades de hasta 15% en peso respecto del total de óxidos. Estas pueden ser adicionadas previamente o durante la cristalización.

Preferentemente la etapa de eliminación del material orgánico se realiza por calcinación a una temperatura por encima de 250°C. Preferentemente, a temperatura entre 350°C y 700°C. Dicha etapa cuando se realiza por calcinación se lleva a cabo preferentemente durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 minutos y 25 horas.

El componente orgánico utilizado en la síntesis de ITQ-13 se puede eliminar alternativamente por extracción.

Según el procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo además, una etapa de intercambio iónico de los cationes de compensación con uno o más cationes.

El intercambio de los cationes de compensación se puede llevar a cabo en el material ITQ-13 en su forma sin calcinar, o después de un tratamiento térmico.

De manera preferida dichos cationes para el intercambio están seleccionados entre cationes tales como iones metálicos, H^+ y precursores de H^+ como por ejemplo NH_4^+ . Entre los cationes para el intercambio se pueden usar por ejemplo cationes monovalentes, cationes divalentes, cationes trivalentes y mezclas de ellos.

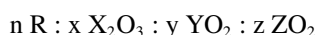
Entre los cationes que pueden introducirse por intercambio iónico se prefieren aquellos que pueden tener un papel positivo en la actividad del material como catalizador, y más específicamente se prefieren cationes tales como H^+ , cationes de tierras raras, y metales del grupo VIII, así como del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB de la tabla periódica de los elementos, y mezclas de ellos. Los materiales ácidos generados por activación e intercambio iónico pueden ser utilizados como catalizadores en reacciones que transcurren a través de carbocationes como por ejemplo: reacciones de craqueo, isomerización y alquilación de compuestos orgánicos.

Un segundo objeto de la presente invención es un material cristalino microporoso, precursor de ITQ-13, caracterizado por un patrón de difracción de rayos X que comprende al menos las líneas siguientes, en su forma sintetizada sin calcinar:

$2\theta (\pm 0.2)$	Intensidad Relativa
8.160	m
11.235	m
22.660	f
22.935	mf
23.650	f

donde la intensidad relativa se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y “mf” significa intensidad entre 80-100, f significa entre 60-80, m significa 40-60, d significa entre 20-40, y md significa entre 0-20,

y porque su composición química es:



en la que R es un Agente Director de Estructura (ADE), X es uno o más elementos trivalentes, Y es uno o más elementos tetravalentes, Z corresponde a un elemento tetravalente distinto de Y, el valor de $(y+z)/x$ está comprendido entre 5 e ∞ y el valor y/z es de al menos 1, y z puede valer 0.

De los valores dados se deduce claramente que el material zeolítico se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos.

El precursor de ITQ-13 definido puede tener un patrón de difracción de rayos X que comprende además de las líneas listadas anteriormente, las líneas siguientes, en su forma sintetizada sin calcinar

ES 2 241 463 B1

	$2\theta (\pm 0.2)$	Intensidad Relativa
5	7.060	d
	8.715	d
	10.715	d
	14.355	md
	15.510	md
10	16.260	d
	20.325	md
	20.975	d
	21.560	md
	24.080	md
15	24.480	d
	26.615	md
	27.555	md
	28.320	md
20	31.020	md

donde la intensidad relativa se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, “d” significa entre 20-40, y “md” significa entre 0-20.

En dicho material precursor de ITQ-13 el agente director de estructura es preferentemente una sal del catión hexameten-bis(trimetilamonio), y de manera más preferida aún el agente director de estructura es el hidróxido del catión hexameten-bis(trimetilamonio).

De forma preferida en dicho material cristalino microporoso precursor de ITQ-13 X, Y y Z tienen el siguiente significado:

- X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo formado por Al, B, In, Ga, Cr y Fe;
- Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V y
- Z es Ge.

Un objeto adicional de la presente invención es el material cristalino precursor de ITQ-13 definido que se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas (a) a (c) del procedimiento definido para la síntesis de ITQ-13:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, y un agente director de estructura R, sin que esté presente ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino; y

c) recuperar el material cristalino.

En una realización preferida el material cristalino se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas (a) a (c) siguientes:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura R, sin que esté presente ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material; y

c) recuperar el material cristalino.

En una segunda realización preferida el material cristalino se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas (a) a (c) siguientes:

ES 2 241 463 B1

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de un elemento tetravalente Z distinto de Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura R, teniendo la mezcla de síntesis una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, en los siguientes intervalos:

$(YO_2 + ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 5
$H_2O / (YO_2 + ZO_2)$	1-50
$R / (YO_2 + ZO_2)$	0.05-3.0
$OH^- / (YO_2 + ZO_2)$	0.1-6.0
YO_2 / ZO_2	mayor de 1

sin que esté presente ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material; y

c) recuperar el material cristalino.

Mediante la presente invención se consigue por lo tanto sintetizar en medio básico, y en ausencia de iones fluoruro, el material cristalino microporoso denominado ITQ-13.

ITQ-13 tiene para una realización particular, tanto en su forma calcinada como sintetizada sin calcinar, un patrón de difracción de rayos X cuyas líneas de difracción más importantes vienen dadas en la tabla 1 para la forma calcinada y en la tabla 2 para la forma sin calcinar.

TABLA 1

$2\theta^a$	Intensidad Relativa
7.065	mf
8.015	m
8.765	d
9.330	md
10.695	d
11.195	f
15.460	d
16.020	md
16.565	md
21.450	md
22.265	md
22.600	d
22.925	m
23.580	m
24.130	d
28.325	md

^a (± 0.2)

Estos difractogramas se obtuvieron con un difractómetro Philips X'Pert equipado con un monocromador de grafito y una rendija de divergencia automática, utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre. Los datos de difracción se registraron mediante un paso de 2θ de 0.01°, en el que θ es el ángulo de Bragg, y un tiempo de medida de 10 segundos por paso. La intensidad relativa de las líneas se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y se considera muy fuerte "mf"= 80-100, fuerte "f"=60-80, media "m"= 40-60, débil "d"=20-40, y muy débil "md"= 0-20.

ES 2 241 463 B1

TABLA 2

	$2\theta^a$	Intensidad Relativa
5	7.060	d
	8.160	m
	8.715	d
	10.715	d
10	11.235	m
	14.355	md
	15.510	md
	16.260	d
15	20.325	md
	20.975	d
	21.560	md
	22.660	f
20	22.935	mf
	23.650	f
	24.080	md
	24.480	d
25	26.615	md
	27.555	md
	28.320	md
30	31.020	md

^a (± 0.2)

Debe tenerse en cuenta que los datos de difracción listados para esta muestra como líneas sencillas o únicas, pueden estar formados por múltiples solapamientos o superposición de reflexiones que en ciertas condiciones, tales como diferencias en la composición química, pueden aparecer como líneas resueltas o parcialmente resueltas. Generalmente, los cambios en la composición química pueden originar pequeñas variaciones en los parámetros de la celda unidad y/o cambios en la simetría del cristal, sin que se produzca un cambio en la estructura. Estas modificaciones, que incluyen cambios en intensidades relativas, pueden deberse también a diferencias en el tipo y cantidad de cationes de compensación, composición de red, tamaño de cristal y forma de los mismos, orientación preferente o al tipo de tratamientos térmicos o hidrotérmicos sufridos.

El material cristalino ITQ-13, tiene una composición molar en su estado calcinado y anhidro que viene dada por la ecuación:



en la que R es un Agente Director de Estructura (ADE), X es uno o más elementos trivalentes, Y es uno o más elementos tetravalentes, y Z corresponde a un elemento tetravalente distinto de Y, el valor de (y+z)/x está comprendido entre 5 e ∞ , el valor y/z es de al menos 1, y z puede valer 0.

De los valores dados se deduce claramente que el material cristalino ITQ-13 se puede sintetizar en ausencia de elementos trivalentes añadidos.

Con el fin de preparar catalizadores, el material cristalino, ITQ-13, de la presente invención puede combinarse íntimamente con componentes hidrogenantes-deshidrogenantes como platino, paladio, níquel, renio, cobalto, tungsteno, molibdeno, vanadio, cromo, manganeso, hierro. La introducción de estos elementos se puede llevar a cabo en la etapa de cristalización, por intercambio (si ha lugar), y/o por impregnación o por mezcla física. Estos elementos pueden ser introducidos en su forma catiónica y/o a partir de sales u otros compuestos que por descomposición generen el componente metálico u óxido en su forma catalítica adecuada. Los materiales resultantes se pueden utilizar como catalizadores en procesos bifuncionales ácido-hidrogenantes/deshidrogenantes.

El material cristalino ITQ-13 incluyendo Ti, Sn, Fe, V y mezclas de ellos en la red puede ser utilizado como catalizador de oxidación de moléculas orgánicas.

El material producido mediante esta invención puede ser pastillado de acuerdo con técnicas conocidas, y puede ser utilizado como componente de catalizadores de craqueo catalítico de hidrocarburos, hidro-craqueo catalítico de

ES 2 241 463 B1

hidrocarburos, alquilación de aromáticos con olefinas y en procesos de esterificación, acilación, reacción de anilina con formaldehído en su forma ácida y/o intercambiado con cationes adecuados.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de bromuro de hexameten-bis (trimetilamonio)

37.38 g de 1,6-dibromohexano, (pureza = 96%), 82.35 g de solución de trimetilamina (31-35% en peso en etanol) son adicionados a un matraz de 500 ml. Inmediatamente se añade el etanol necesario para obtener una adecuada mezcla de los distintos productos añadidos mientras se homogenizan mediante agitación magnética. La mezcla resultante se mantiene a temperatura ambiente con agitación constante durante 48 horas, posteriormente se recupera el sólido formado mediante filtración y se lava exhaustivamente con acetato de etilo y dietil éter. El sólido blanco obtenido se seca a temperatura ambiente durante 12 horas.

Ejemplo 2

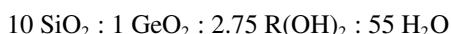
Preparación de Dihidróxido de hexameten-bis(trimetilamonio)

El dihidróxido de hexametonio se prepara por intercambio aniónico directo, utilizando una resina, Amberlite IRN-78 (Supelco), como fuente de aniones hidróxidos, habiendo lavado la resina previamente con agua destilada hasta pH=7. El proceso consiste en disolver 9 g de dibromuro de hexametonio obtenido según el ejemplo 1 en 250 g de agua Milli Q (Millipore). La solución resultante se hace pasar a través de una columna de resina Amberlite IRN-78 lavada - ajustándose la velocidad de flujo para alcanzar un nivel de intercambio superior al 95%. La solución resultante, de dihidróxido de hexameten-bis(trimetilamonio), se recoge en un vaso de precipitados. Esta solución se concentra a 50°C y vacío hasta alcanzar una concentración de dihidróxido de hexameten-bis(trimetilamonio) de aproximadamente 0.5 mol/Kg.

Ejemplo 3

Preparación del material conteniendo Sílice/Germanio exclusivamente

Se disuelve 0.785 g de GeO_2 en 161 g de una disolución de dihidróxido de hexameten-bis(trimetilamonio) con una concentración de 0.256 moles/1000 g. Una vez disuelto, se hidrolizan 15.621 g de tetraetilortosilicato en dicha solución, agitando hasta evaporar el etanol formado en la hidrólisis alcanzando la mezcla de reacción una composición final:



donde R(OH)_2 es dihidróxido de hexameten-bis(trimetilamonio).

Este gel se introduce en autoclaves de acero con funda interna de teflón que, a su vez, se introducen en estufas a 175°C durante 22 días. El sólido obtenido, se filtra, lava y seca a 60°C.

Ejemplo 4

Preparación del material Sílice/Germanio, incluyendo boro, y sembrando con un 5% de ITQ-13

Se disuelven 0.655 g de GeO_2 en 65.166 g de una disolución de Dihidróxido de hexameten-bis(trimetilamonio) con una concentración de 0.5265 moles/1000 g. Una vez disuelto, se añaden 0.217 g de cristales de ITQ-13 recién sintetizados, y se disuelven, para hidrolizar después 12.329 g de tetraetilortosilicato en dicha solución, agitando hasta evaporar el etanol formado en la hidrólisis alcanzando la mezcla de reacción una composición final:



donde R(OH)_2 es dihidróxido de hexameten-bis(trimetilamonio).

Este gel se introduce en autoclaves de acero con funda interna de teflón que, a su vez, se introducen en estufas a 175°C durante 22 días. El sólido obtenido se filtra, lava y seca a 60°C.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para sintetizar un material cristalino microporoso denominado ITQ-13, que tiene un sistema tridimensional de canales, que comprende dos conjuntos de canales, cada uno de ellos definido por anillos de 10 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, que intersectan entre sí, y un tercer conjunto de canales, definidos por anillos de 9 miembros de átomos tetraédricamente coordinados, y que intersectan con los dos conjuntos de canales anteriores, dicho procedimiento **caracterizado** porque comprende:

a) preparar una mezcla que comprende al menos agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, y un agente director de estructura (R), sin que esté presente en el medio de síntesis ninguna fuente de iones fluoruro.

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino;

c) recuperar el material cristalino y

d) eliminar materia orgánica ocluida en el interior del material cristalino mediante una etapa seleccionada entre:

- extracción,

- tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C, y

- mezcla de ambas etapas de extracción y tratamiento térmico.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende las etapas siguientes:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura (R), sin que esté presente en el medio de síntesis ninguna fuente de iones fluoruro.

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen los cristales del material, obteniéndose un material cristalino;

c) recuperar el material cristalino y

d) eliminar la materia orgánica ocluida en el interior del material cristalino mediante una etapa seleccionada entre:

- extracción,

- tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C, y

- mezcla de ambas etapas de extracción y tratamiento térmico.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende las etapas siguientes:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de al menos un elemento tetravalente Z distinto de Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura (R), teniendo la mezcla de síntesis una composición, en términos de relaciones molares de óxidos, en los siguientes intervalos:

$(YO_2 + ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 5
$H_2O / (YO_2 + ZO_2)$	1-50
$R / (YO_2 + ZO_2)$	0.05-3.0
$OH / (YO_2 + ZO_2)$	0.1-6.0
YO_2 / ZO_2	mayor de 1

sin que esté presente en el medio de síntesis ninguna fuente de iones fluoruro.

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino;

c) recuperar el material cristalino y

d) eliminar la materia orgánica ocluida en el interior del material cristalino mediante una etapa seleccionada entre:

ES 2 241 463 B1

- extracción,
- tratamiento térmico a temperaturas superiores a 250°C, y
- mezcla de ambas etapas de extracción y tratamiento térmico.

4. Un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la fuente de elemento tetravalente Y está seleccionada entre un óxido, hidróxido, oxihidróxido, alcóxido hidrolizable, una sal del elemento Y, y una mezcla de ellos.

5. Un procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado** porque la fuente de elemento trivalente X está seleccionada entre un óxido, hidróxido, oxihidróxido, alcóxido hidrolizable, una sal del elemento X, y una mezcla de ellos.

6. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la fuente de elemento tetravalente Z está seleccionada entre un óxido, hidróxido, oxihidróxido, alcóxido hidrolizable, una sal del elemento Z, y una mezcla de ellos.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente director de estructura es una sal del catión hexameten-bis(trimetilamonio).

8. Un procedimiento según la reivindicación 7, en el que la sal del catión hexameten-bis(trimetilamonio) es el hidróxido.

9. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la mezcla de síntesis tiene una composición, en termino de relaciones molares de óxidos, en los siguientes intervalos:

$(YO_2 + ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 200
$H_2O / (YO_2 + ZO_2)$	2-30
$R / (YO_2 + ZO_2)$	0.05-1.0
$OH / (YO_2 + ZO_2)$	0.1-2.0
YO_2 / ZO_2	8-25.

10. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque:

- Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti y V.

11. Un procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque:

- Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti y V y
- X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo formado por Al, B, In, Ga, Cr y Fe.

12. Un procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque:

- Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti y V;
- X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo formado por Al, B, In, Ga, Cr y Fe; y
- Z es Ge.

13. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la etapa de eliminación del material orgánico ocluido se realiza por calcinación a una temperatura entre 350°C y 700°C.

14. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se realiza además una etapa de intercambio iónico con uno o más cationes seleccionados entre cationes metálicos y precursores de H^+ .

15. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque dichos cationes están seleccionados entre cationes monovalentes, cationes divalentes, cationes trivalentes y mezclas de ellos.

16. Procedimiento según la reivindicación 14, **caracterizado** porque dichos cationes están seleccionados entre cationes de tierras raras, cationes de metales del grupo VIII, cationes de metales del grupo IIA, IIIA, IVA, VA, IB, IIB, IIIB, IVB, VB, VIIB, y mezclas de ellos.

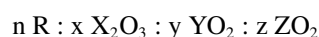
17. Un material cristalino microporoso, precursor de ITQ-13, **caracterizado** por un patrón de difracción de rayos X que comprende las líneas siguientes, en su forma sintetizada sin calcinar:

ES 2 241 463 B1

$2\theta (\pm 0.2)$	Intensidad Relativa
8.160	m
11.235	m
22.660	f
22.935	mf
23.650	f

donde la intensidad relativa se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y “mf” significa intensidad entre 80-100 y f significa entre 60-80,

y porque su composición química es:



en la que R es un Agente Director de Estructura, X es uno o más elementos trivalentes, Y es uno o más elementos tetravalentes, y Z corresponde a Ge, el valor de $(y+z)/x$ está comprendido entre 5 e ∞ , el valor y/z es de al menos 1, y z puede valer 0.

18. Un material cristalino según la reivindicación 17, **caracterizado** porque su patrón de difracción de rayos X comprende además las líneas siguientes, en su forma sintetizada sin calcinar

$2\theta (\pm 0.2)$	Intensidad Relativa
7.060	d
8.715	d
10.715	d
14.355	md
15.510	md
16.260	d
20.325	md
20.975	d
21.560	md
24.080	md
24.480	d
26.615	md
27.555	md
28.320	md
31.020	md

donde la intensidad relativa se calcula como el porcentaje respecto del pico más intenso, y “d” significa entre 20-40, y md significa entre 0-20.

19. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el agente director de estructura es una sal del catión hexameten-bis(trimetilamonio).

20. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 19, **caracterizado** porque la sal del catión hexameten-bis(trimetilamonio) es el hidróxido.

21. Un material cristalino microporoso según la reivindicación 17, **caracterizado** porque

- X es uno o más elementos trivalentes seleccionados del grupo formado por Al, B, In, Ga, Cr y Fe;
- Y es uno o más elementos tetravalentes seleccionados entre Si, Sn, Ti, V y
- Z es Ge.

ES 2 241 463 B1

22. Un material cristalino microporoso definido en la reivindicación 17, **caracterizado** porque se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas (a) a (c) de la reivindicación 1:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, opcionalmente una fuente de al menos un elemento tetravalente Z, opcionalmente una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura R, sin que esté presente ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino; y

c) recuperar el material cristalino.

23. Un material cristalino microporoso definido en la reivindicación 17, **caracterizado** porque se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas (a) a (c) de la reivindicación 2:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura R, sin que esté presente ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino; y

c) recuperar el material cristalino.

24. Un material cristalino microporoso definido en la i reivindicación 17, **caracterizado** porque se prepara mediante un procedimiento que comprende las etapas (a) a (c) de la reivindicación 3:

a) preparar una mezcla que comprende agua, una fuente de al menos un elemento tetravalente Y, una fuente de al menos un elemento tetravalente Z distinto de Y, una fuente de al menos un elemento trivalente X, y un agente director de estructura R, teniendo la mezcla de síntesis una composición, en termino de relaciones molares de óxidos, en los siguientes intervalos:

$(YO_2 + ZO_2) / X_2O_3$	mayor de 5
$H_2O / (YO_2 + ZO_2)$	1-50
$R / (YO_2 + ZO_2)$	0.05-3.0
$OH^- / (YO_2 + ZO_2)$	0.1-6.0
YO_2 / ZO_2	mayor de 1

sin que esté presente ninguna fuente de iones fluoruro,

b) mantener la mezcla de síntesis a una temperatura comprendida entre 80 y 200°C hasta que se formen cristales del material, obteniéndose un material cristalino; y

c) recuperar el material cristalino.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 241 463

⑫ Nº de solicitud: 200302468

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 14.10.2003

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C01B 39/48, 39/04, 37/02, B01J 29/70, 29/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CORMA, A. et al. A zeolite structure (ITQ-13) with three sets of medium-pore crossing channels formed by 9- and 10-rings. Angewandte Chemie, International Edition (2003), 42 (10), páginas 1156-1159. ISSN 1433-7851.	1-24
X	US 6471941 B1 (BOIX et al.) 29.10.2002, todo el documento.	1-24
X	ES 2160058 A1 (UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA; CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS) 16.10.2001, reivindicaciones.	1-24
A	US 6419895 B1 (LEWIS et al.) 16.07.2002, todo el documento.	1-24

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
26.09.2005

Examinador
N. Vera Gutiérrez

Página
1/1